

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 5/12, C08L 63/00, C08K 7/02, C09J 163/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/47654 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 2000 (17.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00381 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Februar 2000 (08.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 05 877.6 12. Februar 1999 (12.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DAIM- LERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MITTELBACH, Andreas [DE/DE]; Prager Strasse 3, D-82008 Unterhaching (DE). WACHINGER, Georg, Christian [DE/DE]; Am Wasen 2, D-83026 Rosenheim (DE). SCHMIDTKE, Klaus [DE/DE]; Am Gries 29, D-83620 Feldkirchen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: HIGHLY RESISTANT POLYMERIC RESIN (54) Bezeichnung: HOCHFESTES POLYMERHARZ (57) Abstract <p>According to the invention, a highly resistant polymeric resin modified with dendrimers is produced. The modified polymeric resin exhibits substantially improved properties in terms of impact resistance, tenacity, ageing performance, crash resistance, oil absorption and corrosion stability and is particularly suitable as matrix resin for the production of fiber-reinforced polymeric resin laminates or as a high-resistance adhesive. Said resin makes it possible to glue even heavily oiled metal surfaces without any problems.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Gemäß der Erfindung wird ein mit Dendrimeren modifiziertes hochfestes Polymerharz geschaffen. Das modifizierte Polymerharz weist hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungsverhalten sowie hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich verbesserte Eigenschaften auf und ist insbesondere als Matrixharz zur Herstellung faserverstärkter Polymerharzlaminate oder als hochfester Klebstoff geeignet. Das Verkleben von auch stark beölten Metalloberflächen ist problemlos möglich.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CC	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

HOCHFESTES POLYMERHARZ

Die Erfindung betrifft ein hochfestes Polymerharz.

- 5 Hochfeste Polymerharze, wie insbesondere Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharze werden vorzugsweise als Kleber oder als Matrixharze zur Herstellung von faserverstärkten Polymerharzlaminate verwendet. Zur Verbesserung der spezifischen Eigenschaften solcher Polymerharze werden diesen bestimmte Substanzen (Modifizier) zugesetzt. Dazu zählen insbesondere Substanzen, die dem Polymerharz die Sprödigkeit
- 10 nehmen (Toughener). Mit derartigen Zusätzen ist es jedoch nur bedingt möglich, die mechanischen Eigenschaften des Polymerharzes positiv zu beeinflussen, ohne auch gleichzeitig negative Wirkungen hervorzurufen, wie etwa größere Korrosionsanfälligkeit oder schlechtere Adhäsion im Falle eines Klebstoffs oder höhere Viskosität -und somit schlechtere Verarbeitbarkeit- oder schlechteres Alterungsverhalten im Falle eines
- 15 Matrixharzes. So führt generell der Zusatz eines oder mehrerer Modifizier zu einem Anstieg der Zähigkeit (Toughness). Andererseits sinkt dadurch die Steifigkeit und der Glasübergangsbereich und es kann die Wasseraufnahme mit einer Gefahr von hydrolytischer Bindungsspaltung ansteigen und im Falle höherer Molekulargewichte der Modifizier hat der Verbund Harz-Modifizier eine Tendenz zur Bildung eines zweiphasigen
- 20 Gemisches, wodurch die mechanische Leistungsfähigkeit des Harzes nicht voll entfaltet wird.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes hochfestes Polymerharz zu schaffen.

- 25 Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 angegebene hochfeste Polymerharz gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Polymerharzes sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

- 30 Das erfindungsgemäße hochfeste Polymerharz ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz Dendrimere enthält.

Das erfindungsgemäße Polymerharz hat den Vorteil, daß es im ausgehärteten Zustand eine hohe Zähigkeit (Crash- oder Impactperformance) aufweist, ohne daß sich andere Eigenschaften des Polymerharzes wie Viskosität, Verarbeitbarkeit und Alterungsverhalten nennenswert verschlechtert. Ein weiterer Vorteil ist es, daß die verwendeten Dendrimere
5 gegenüber anderen üblicherweise verwendeten Modifiern eine gute Löslichkeit im Harz aufweisen.

Vorteilhafterweise enthält das Polymerharz 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Dendrimere.

10 Vorzugsweise ist das Polymerharz ein Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharz.

Vorteilhafterweise sind die Dendrimere mit einer oder mehreren der folgenden Verbindungen als Endgruppen versehen: Oxiranring, -OH, -SH, -NH_x (X = 1, 2), -COOH, -
15 Allyl, -Anhydrid.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 2000 AU.

20 Ein Polymerharz mit Dendrimeren, die ein Molekulargewicht von > 2000 AU aufweisen, ist insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, zur Verwendung als Matrixharz zur Herstellung eines faserverstärkten Polymerharzlaminate geeignet. Hierbei kommt vorteilhafterweise insbesondere der hohe Glasübergangsbereich des erfindungsgemäßen Polymerharzes zum Tragen.

25 Als Fasern zur Herstellung des Polymerharzlaminate können Glas-, Carbon-, Aramid- oder Naturfasern verwendet werden.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß
30 die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 3000 AU aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Polymerharz, bei dem die Dendrimere ein Molekulargewicht von >3000 AU aufweisen, ist insbesondere, jedoch nicht ausschließlich als Polymerharz zur Herstellung eines Klebstoffs geeignet. Hierbei kommt insbesondere die gute Korrosionsbeständigkeit des Klebstoffs und der damit bedeckten Fügeiteiloberfläche des erfindungsgemäßen Polymerharzes und dessen Fähigkeit zur Ölabsorption oder Ölverdrängung im Falle von beölten Oberflächen zum Tragen.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Polymerharz als Klebstoff zur Verbindung von Metalloberflächen, wie erwähnt, insbesondere von beölten Metalloberflächen oder allgemein zur Herstellung einer Klebeverbindung auf derartigen Metalloberflächen geeignet. Mit diesem Klebstoff können jedoch nicht nur Metalloberflächen sondern auch Glas, Kunststoff, Carbonfasern und Keramiken verklebt werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

140 g DGEBA werden bei 60°C aufgeschmolzen und darin 40 g mit Epichlorhydrin epoximodifiziertes Starburst (PAMAM) Dendrimer G4 und 7 g Dicyandiamid eingerührt. Aus dieser Mischung wird ein Laminatprüfkörper (z.B. 40 % Harzmischung, 60 % Faser, Glas-, Carbon-, Aramid-, Naturfaser o.ä.) als Impactprüfkörper hergestellt und mit einem Impactbolzen (Standardbolzen) mit einer Energie von 10 J geprüft. Weiterhin wurde ein Vergleichsprüfkörper aus unmodifiziertem Harz hergestellt. Bei dem aus unmodifiziertem Harz hergestellten Vergleichsprüfkörper ist die Schadensfläche 8 cm², bei dem aus erfindungsgemäßem, modifiziertem Harz hergestellten Prüfkörper jedoch kleiner als 0,2 cm².

Durch einen geeigneten Wechsel von aromatischen Ringen (Hartbereich) und aliphatischen Ketten/Ringen (Weichbereich) in Dendrimermolekülen verbessern sich die Eigenschaften des Matrixharzes hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungsverhalten wesentlich. Es werden Molekulargewichte der Dendrimerverbindungen von > 3000 AU angestrebt. Die Moleküle reagieren vollständig über mehrere reaktive Gruppen in die

Polymermatrix. Dadurch wird eine optimale Einbindung in die Harzmatrix gewährleistet. Die Harzmatrix wird durch Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit vielen kovalenten Bindungen weitgehend stabilisiert. Als Basisharz sind z.B. Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharze möglich.

5

Durch eine geeignete Wahl der dreidimensionalen Struktur des Dendrimermoleküls und die Gestaltung der einzelnen Ketten ist es möglich, eine optimale Abstimmung zwischen mechanischer Stabilität und Verankerung im Polymerverbund zu verwirklichen. Die große Zahl an reaktiven Gruppen und die relativ freie Wahl dieser Gruppen stellt eine optimale

10 Einbindung in die Polymermatrix sicher (Einphasigkeit). Diese Einphasigkeit sichert einen Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Harz-Modifizier-Verbundes. Mit dem erfindungsgemäß modifizierten Harz läßt sich ein hoher Glasübergangsbereich einstellen.

Dendrimere lassen sich mit unterschiedlichen Endgruppen versehen und somit an

15 spezielle Anforderungen anpassen. Als mögliche Gruppen kommen in Frage: Oxiranring, -OH, -SH, -NH₂ (X = 1, 2), -COOH, -Allyl, -Anhydrid o.ä..

Durch ein relativ geringes Molekulargewicht der einzusetzenden Dendrimermoleküle ist eine gute Löslichkeit des Modifiers im Harz gewährleistet. Auf den Einsatz von nur schwer

20 zu entfernenden Lösungsmitteln kann verzichtet werden. Ein zu starker Anstieg der Viskosität wird vermieden, was die Verarbeitbarkeit des Harzsystems erheblich erleichtert.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

25 140 g DGEBA werden bei 60°C aufgeschmolzen und darin 60 g mit Epichlorhydrin epoximodifiziertes Starburst (PAMAM) Dendrimer G4 und 7 g Dicyandiamid eingerührt. Mit dieser Mischung werden standardisierte Prüfkörper (Schubspannung-Gleitungs-Prüfkörper und Crashprüfkörper) verklebt und geprüft. Weiterhin werden mit unmodifiziertem Harz verklebte Vergleichsprüfkörper hergestellt. Bei den mit dem erfindungsgemäßen,

30 modifizierten Harz hergestellten Prüfkörpern lassen sich bei den durchgeführten Tests Verbesserungen um den Faktor 2 bis 10 erreichen.

Weiterhin ist es mit dem erfindungsgemäßen, modifizierten Harz ohne Schwierigkeiten möglich, Prüfkörper mit einem hohen Beölungsgrad zu verkleben. Auch diese zeigten eine sehr gute Adhäsion des Klebers an den Metalloberflächen der Prüfkörper. Weiterhin wurde das Alterungsverhalten mit 1000 h Salzsprühtest, 10 Zyklen modifiziertem VDA-Test und
5 drei Wochen Kataplasmatest überprüft. Bei keinem der Tests wurde eine korrosive Unterwanderung des Klebstoffs und/oder der Metalloberfläche festgestellt.

Durch einen geeigneten Wechsel von aromatischen Ringen (Hartbereich) und aliphatischen Ketten/Ringen (Weichbereich) in Dendrimermolekülen verbessern sich die
10 Klebstoffeigenschaften hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich. Es werden Molekulargewichte der Dendrimerverbindungen von > 3000 AU angestrebt. Die Moleküle reagieren vollständig über mehrere reaktive Gruppen in die Polymermatrix. Dadurch wird eine optimale Einbindung in den Klebstoff gewährleistet. Die Klebstoffmatrix wird durch die Ausbildung eines dreidimensionalen
15 Netzwerks mit vielen kovalenten Bindungen weitgehend stabilisiert.

Durch die dreidimensionale Struktur des Dendrimermoleküls und die Gestaltung der einzelnen Ketten ist es möglich, eine optimale Abstimmung zwischen mechanischer Stabilität und Verankerung im Polymerverbund zu verwirklichen. Die große Anzahl an
20 reaktiven Gruppen und die relativ freie Wahl dieser Gruppen stellt eine optimale Einbindung in die Polymermatrix sicher (Einphasigkeit). Die Adhäsion des Klebstoffs auf unterschiedlichen, insbesondere metallischen Oberflächen wird nicht durch eine zu große Hydrophobität der Dendrimermoleküle herabgesetzt. Die somit verbesserte Anbindung des Klebers erhöht die mechanische Stabilität des Verbundes.

25 Durch die bessere Oberflächenanbindung (Adhäsion) und durch Vermeiden von korrosiv wirkenden reaktiven Gruppen wird der Klebeverbund zusätzlich gegen korrosive Angriffe geschützt. Die Harzmatrix wird durch die Einbindung des Dendrimers über eine Vielzahl kovalenter Bindungen auch gegen korrosive/hydrolytische Einflüsse stabilisiert.

30 Aufgrund der Molmasse, der Poren (freies Volumen) im Dendrimer und die spezielle Abstimmung der Dendrimerarme ist es möglich, auch auf beölten Oberflächen eine gute

Adhäsion zu erreichen. Dabei wird das auf der Oberfläche vorhandene Öl entweder absorbiert oder es wird durch den Klebstoff bei der Oberflächenbenetzung verdrängt.

Die bei der Herstellung des Polymerklebstoffs verwendeten Dendrimere lassen sich mit
5 unterschiedlichen Endgruppen versehen und somit an spezielle Anforderungen anpassen.
Als mögliche Gruppen kommen in Frage: Oxiranring, -OH, -SH, NH. (X = 1, 2), -COOH, -Allyl,
-Anhydrid o.ä..

Gemäß der Erfindung ist es möglich, mit Dendrimern modifizierte hochfeste Polymerharze
10 zu schaffen, die hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungsverhalten
sowie hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich
verbesserte Eigenschaften aufweisen. Diese Harze sind insbesondere als Matrixharze zur
Herstellung von faserverstärkten Polymerharzlaminate und als hochfeste Klebstoffe,
insbesondere zum Verkleben von Metallen geeignet. Selbst das Verkleben von stark
15 beölten Metalloberflächen ist mit sehr guter Adhäsion möglich.

Patentansprüche

1. Hochfestes Polymerharz, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz Dendrimere
enthält.
5
2. Polymerharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz 10 bis
60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Dendrimere enthält.
3. Polymerharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz
10 ein Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharz ist.
4. Polymerharz nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dendrimere
eine oder mehrere der folgenden Verbindungen als Endgruppen aufweisen: Oxiranring,
-OH, -SH, -NH_x (X = 1, 2), -COOH, -Allyl, -Anhydrid.
15
5. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Dendrimere ein Molekulargewicht von > 2000 AU aufweisen.
6. Polymerharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz als
20 Matrixharz zur Herstellung eines faserverstärkten Polymerharzlaminate verwendet
wird.
7. Polymerharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern zur Herstellung
des Polymerharzlaminate Glas-, Carbon-, Aramid- oder Naturfasern verwendet werden.
25
8. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Dendrimere ein Molekulargewicht von > 3000 AU aufweisen.
- 30 9. Polymerharz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz zur
Herstellung eines Klebstoffs verwendet wird.

10. Polymerharz nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zur Verbindung von Metalloberflächen, insbesondere von beölten Metalloberflächen dient.

- 5 11. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz zur Herstellung einer Klebeverbindung auf Metalloberflächen, insbesondere auf beölten Metalloberflächen dient.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 00/00381		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/12 C08L63/00 C08K7/02 C09J163/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C08L C08K C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 735 076 A (TOYO INK MFG CO) 2 October 1996 (1996-10-02) examples	1-4
X	--- US 5 705 602 A (WATANABE NORIFUMI ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) column 2, paragraph 1 column 9 -column 10; examples	1,3,5
X	--- WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 December 1997 (1997-12-04) page 18, paragraph 1 page 37; figures claims 1-4,51,52,54,56-58; examples --- -/---	1-4,6,7, 9,11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25 May 2000</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20/06/2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Engel, S</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 00/00381		
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 345 385 A (DOW CHEMICAL CO) 13 December 1989 (1989-12-13) page 5, paragraph 1 -page 6, paragraph 1 ---	1-4,6
E	WO 00 14049 A (BASF COATINGS AG ;MIKOLAJETZ DUNJA (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 16 March 2000 (2000-03-16) claims 1,4,7; examples ---	1,3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 1997, Columbus, Ohio, US; abstract no. 485278, PALMESE ET AL.: "Dendrimer coatings for carbon fibers" XP002138774 abstract -& PROC. ANNU. MEET. ADHES. SOC., no. 20, 1997, pages 49-51, XP002138773 Newark, US ISSN: 1086-9506 -----	1,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00381

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0735076 A	02-10-1996	JP 8269196 A	15-10-1996
		AU 696474 B	10-09-1998
		AU 5041796 A	10-10-1996
		US 5705602 A	06-01-1998
US 5705602 A	06-01-1998	JP 8269196 A	15-10-1996
		AU 696474 B	10-09-1998
		AU 5041796 A	10-10-1996
		EP 0735076 A	02-10-1996
WO 9745474 A	04-12-1997	SE 509240 C	21-12-1998
		AU 2985497 A	05-01-1998
		EP 0902803 A	24-03-1999
		SE 9602019 A	29-11-1997
EP 0345385 A	13-12-1989	AU 633245 B	28-01-1993
		AU 2071288 A	05-01-1990
		EP 0419458 A	03-04-1991
		WO 8911971 A	14-12-1989
WO 0014049 A	16-03-2000	DE 19840605 A	09-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00381

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/12 C08L63/00 C08K7/02 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L C08K C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 735 076 A (TOYO INK MFG CO) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Beispiele	1-4
X	US 5 705 602 A (WATANABE NORIFUMI ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Spalte 2, Absatz 1 Spalte 9 -Spalte 10; Beispiele	1,3,5
X	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOUGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 18, Absatz 1 Seite 37; Abbildungen Ansprüche 1-4,51,52,54,56-58; Beispiele	1-4,6,7, 9,11
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonaies Aktenzeichen

PCT/DE 00/00381

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 345 385 A (DOW CHEMICAL CO) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) Seite 5, Absatz 1 -Seite 6, Absatz 1 ----	1-4,6
E	WO 00 14049 A (BASF COATINGS AG ;MIKOLAJETZ DUNJA (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 16. März 2000 (2000-03-16) Ansprüche 1,4,7; Beispiele ---	1,3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 1997, Columbus, Ohio, US; abstract no. 485278, PALMESE ET AL.: "Dendrimer coatings for carbon fibers" XP002138774 Zusammenfassung -& PROC. ANNU. MEET. ADHES. SOC., Nr. 20, 1997, Seiten 49-51, XP002138773 Newark, US ISSN: 1086-9506 -----	1,6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00381

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0735076 A	02-10-1996	JP 8269196 A	15-10-1996
		AU 696474 B	10-09-1998
		AU 5041796 A	10-10-1996
		US 5705602 A	06-01-1998
US 5705602 A	06-01-1998	JP 8269196 A	15-10-1996
		AU 696474 B	10-09-1998
		AU 5041796 A	10-10-1996
		EP 0735076 A	02-10-1996
WO 9745474 A	04-12-1997	SE 509240 C	21-12-1998
		AU 2985497 A	05-01-1998
		EP 0902803 A	24-03-1999
		SE 9602019 A	29-11-1997
EP 0345385 A	13-12-1989	AU 633245 B	28-01-1993
		AU 2071288 A	05-01-1990
		EP 0419458 A	03-04-1991
		WO 8911971 A	14-12-1989
WO 0014049 A	16-03-2000	DE 19840605 A	09-03-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.